



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 61 750 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 23 C 4/10**  
C 23 C 4/08  
F 02 F 5/00

⑲ Aktenzeichen: 100 61 750.6  
⑳ Anmeldetag: 12. 12. 2000  
㉔ Offenlegungstag: 20. 6. 2002

**DE 100 61 750 A 1**

⑦① Anmelder:  
FEDERAL-MOGUL Burscheid GmbH, 51399  
Burscheid, DE

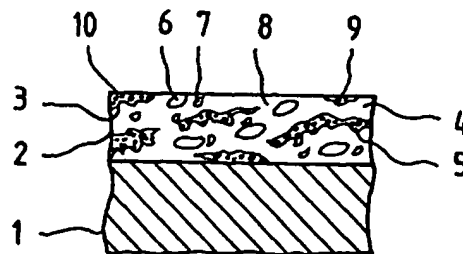
⑦② Erfinder:  
Herbst-Dederichs, Christian, Dr., 51399 Burscheid,  
DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Wolframhaltige Verschleißschuttschicht für Kolbenringe**

⑤⑦ Verschleißschuttschicht für Kolbenringe in Brennkraftmaschinen, im Wesentlichen bestehend aus Chrom-Karbid, Wolfram-Karbid, Chrom und Nickel, wobei die Verschleißschuttschicht aus einem Pulvergemisch gebildet ist, in dem das erste Pulver als agglomeriertes und gesintertes Pulver mindestens aus den Legierungskomponenten Chrom-Karbid, Chrom und Nickel besteht, das keine nachträgliche versprödennde Wärmebehandlung wie z. B. eine Plasmaveredelung erfahren hat, wobei die Karbide im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der im Wesentlichen nicht größer als 3 µm ist und einem zweiten Pulver, das ebenfalls als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und Wolfram-Karbid enthält und mittels thermischem Spritzens auf mindestens eine Umfangsfläche der Kolbenringe aufgetragen ist, so dass in der Verschleißschuttschicht zwei unterschiedliche Schichtbereiche erzeugt werden, wobei sich ein erster vornehmlich chromkarbidreicher und ein zweiter hauptsächlich wolframkarbidreicher Bereich ausbildet.



**DE 100 61 750 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verschleißschuttschicht für Kolbenringe in Brennkraftmaschinen, im wesentlichen bestehend aus Chrom-Karbid, Wolfram-Karbid, Chrom und Nickel.

[0002] Die Laufflächen von Kolbenringen in Verbrennungskraftmaschinen unterliegen während ihres Einsatzes einem Verschleiß. Um den Verschleiß zu minimieren werden die Laufflächen der Kolbenringe mit einer Schutzschicht beaufschlagt. Je nach eingesetztem Fertigungsverfahren gehört es zum allgemeinen Stand der Technik, diese Schichten mittels eines Hochgeschwindigkeits-Flammspritz-Verfahrens zu erzeugen. Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmaterial, das als Pulver vorliegt, mittels einer Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzpistole geschmolzen und auf den Kolbenring aufgespritzt. Die EP 0 960 954 A2 offenbart ein entsprechendes Pulver zur Erzeugung dieser Verschleißschuttschichten. Dieses Pulver enthält Nickel, Chrom und Kohlenstoff, wobei das Chrom als Chrom-Karbid und als Nickel-Chrom-Legierung vorliegen kann. Der Aufsatz: "The Application of Cermet Coating on Piston Ring by HVOF" von H. Fukutome, aus dem Jahre 1995, des japanischen Kolbenringherstellers Teikoku Piston Ring, beschreibt ebenfalls den Einsatz von Chrom-Karbid und Nickel-Chrom-Legierungen zur Erzeugung von Verschleißschichten mittels Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens. Die in beiden Schriften zum Einsatz kommenden Legierungskomponenten bilden eine Nickel-Chrom-Matrix, in die je nach Legierungsanteil Chrom-Karbid eingelagert sind. Nachteilig an diesen Schichten ist, das sie aufgrund ihrer Härte und Sprödigkeit Rissanfällig sind, wobei die Rissanfälligkeit sogar der lebensdauerbestimmende Faktor für die Kolbenringe sein kann. Diese Rissanfälligkeit resultiert aus den großen Karbidurchmessern, was spannungsbedingt zu Karbidausbrüchen und damit zum Ringverschleiß führt. Insbesondere in den plasmabehandelten Pulvern liegen die Karbid in einer bereits zersetzten Form vor, so dass die Matrix versprödet und die Karbid durch Umwandlung vom Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> zu Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> oder sogar zu Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> an Härte verlieren. Um diesem Nachteil entgegenzutreten werden in der DE 197 20 627 A1 dem Spritzpulver 20 bis 80 Vol-% Molybdän zugemischt. Molybdän besitzt eine relativ hohe Zähigkeit und kann somit das Risswachstum stoppen. Die Patentanmeldung offenbart bevorzugte Beschichtungen aus gesinterten Chrom-Karbid- und Nickel-Chrom-Pulvern mit bis zu 100 Gew.-% Molybdän. Durch das Einbringen des Molybdäns in das Pulver entstehen aber in der daraus resultierenden Schicht Phasen aus Molybdän, die annähernd die Größe des Ausgangspulvers besitzen und in der Regel einen Durchmesser von 5 bis 50 µm besitzen. Negativ wirkt sich dabei die relativ niedrige Abriebbeständigkeit des Molybdäns aus, die Molybdänphasen werden bevorzugt verschliffen und folglich nimmt die Verschleißbeständigkeit der Schutzschicht ab.

[0003] Neben den Chrom-Karbid werden auch Wolfram-Karbid in die Matrix der Verschleißschuttschicht mit eingelagert. Die europäische Patentschrift EP 0 512 805 B1 beschreibt die Bildung eines Oberflächenschutzes mit Chrom- und Wolfram-Karbid, wobei die eingelagerten Wolfram-Chrom-Karbid eine Partikelgröße im Bereich von 25 - 100 µm aufweisen. Wolfram-Karbid sind härter als Chrom-Karbid und besitzen eine sehr hohe Druck- und Verschleißbeständigkeit. Die außergewöhnlich harten Wolfram-Karbid zeigen aber gleichzeitig einen deutlichen Nachteil bei der Bearbeitung der erzeugten Oberfläche. Die Oberfläche kann mit herkömmlichen Schleifscheiben nicht mehr bearbeitet werden, eine Bearbeitung ist lediglich mit

sehr hochwertigen und gleichzeitig teuren Schleifscheiben möglich.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die zum Stand der Technik gehörigen Nachteile zu überwinden und eine Verschleißschuttschicht zu erzeugen, die nahezu rissfrei ist und eine hohe Verschleißbeständigkeit besitzt.

[0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 gelöst, vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen dokumentiert.

[0006] Die erfindungsgemäße Verschleißschuttschicht für die Lauffläche des Kolbenrings ist aus einem Pulvergemisch gebildet, in dem das erste Pulver als agglomeriertes und gesintertes Pulver aus den Legierungskomponenten Chrom-Karbid, Chrom und Nickel besteht, das keine nachträgliche versprödetende Wärmebehandlung wie z. B. eine Plasmaveredlung erfahren hat, wobei die Karbid im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der im wesentlichen nicht größer als 3 µm ist und einem zweiten Pulver, das ebenfalls als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und als wesentliches Merkmal Wolfram-Karbid enthält und mittels thermischem Spritzens auf mindestens eine Umfangsfläche der Kolbenringe aufgetragen ist, so dass in der Verschleißschuttschicht zwei unterscheidbare Schichtbereiche erzeugt werden, wobei sich ein erster vornehmlich chromkarbidreicher und ein zweiter hauptsächlich wolframkarbidreicher Bereich ausbildet.

[0007] Der Einsatz eines Pulvers mit einer Karbidgröße von weniger als 3 µm ist ein wesentlicher Unterschied zu den herkömmlich eingesetzten Pulvern, deren mittlere Karbidgröße liegt bei über 5 µm, meistens jedoch sogar über 10 µm. Durch die Verringerung der Karbidgröße wird der Karbidausbruch verringert, die Rissgefahr wird minimiert und gleichzeitig werden die Eigenspannungen im Karbid reduziert was wiederum die Karbidzerrüttungstendenz verkleinert. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist der Einsatz von Primärkarbid im Ausgangspulver, die vorwiegend als blockige Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>- und Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Karbid vorliegen. Die über die herkömmliche Schmelzverdüsung gewonnenen Pulver weisen dagegen meist dendritische Karbid und vorwiegend aufgelöste Karbid wie zum Beispiel Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> auf, die sehr viel weicher sind.

[0008] Erfindungsgemäß bilden sich zwei unterscheidbare Schichtbereiche als Basis in der Verschleißschuttschicht aus. Dabei ist der Schichtaufbau ungeordnet. Den ersten Schichtbereich bildet beispielsweise eine Matrix aus Nickel, Chrom und Molybdän aus, in der homogen und fein verteilt Chrom-Karbid und molybdänreiche Phasen eingelagert sind. Die Molybdänphasen liegen im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten 5 bis 50 µm großen Molybdänphasen lediglich in einer Größe von unter 5 µm vor, so dass keine verschleißerhöhenden Phasen in der Matrix vorliegen.

[0009] Im zweiten sichtlich unterscheidbaren Schichtbereich sind in die Nickel-Matrix vornehmlich Wolfram- und Chrom-Karbid eingelagert. Dabei haben die Wolfram-Karbid im wesentlichen einen Durchmesser, der kleiner als 1,5 µm ist und die Chrom-Karbid einen Durchmesser, der im wesentlichen kleiner als 3 µm ist, wodurch die spanende Bearbeitung unterstützt wird. Ein diesem Schichtaufbau entsprechendes Verhältnis könnte beispielhaft aus 2-Teilen wolframkarbidreichen Bereichen und 8 Teilen chromkarbidreichen Bereichen bestehen. Versuche in realen Verbrennungsmotoren haben gezeigt, dass eine nach diesem Beispiel ausgebildete Verschleißschuttschicht auf den Kolbenringen eine völlige Rissfreiheit und ein annähernd mit galvanisch erzeugten Schichten vergleichbares Verschleißverhalten aufwies.

[0010] Durch die Überlagerung der beiden Schichtwerkstoffe in einer Verschleißschuttschicht ist es nun möglich, die relativ gute Bearbeitbarkeit der Chrom-Karbide mit der sehr hohen Verschleißbeständigkeit des Wolfram-Karbids kombinativ zu vereinen. Ein sich hieraus ergebender Vorteil ist, dass eine Bearbeitung bei völliger Rissfreiheit mit herkömmlichen Schleifscheiben problemlos möglich ist, dass heißt, eine Fertigbearbeitung ist nicht kostenintensiver als bei einer herkömmlichen, mittels heutiger Plasmaspritztechniken erzeugten Verschleißschuttschicht.

[0011] Die Cobaltanteile in der Legierung dienen insbesondere als Bindemittel in den wolframkarbidreichen Bereichen. Die Hartstoffphasen Chrom-Karbid und Wolfram-Karbid sind die Träger der Härte und bestimmen unter anderem die Verschleißigenschaften, während das Bindemittel der Verschleißschuttschicht die Zähigkeit verleiht.

[0012] Eine erfindungsgemäße Verschleißschuttschicht für einen Kolbenring einer Verbrennungskraftmaschine ist anhand eines Ausführungsbeispiels in der Zeichnung dargestellt und wird im weiteren näher erläutert. Es zeigt:

[0013] Fig. 1 einen Längsschnitt durch eine Verschleißschuttschicht auf einem Kolbenring. In Fig. 1 ist auf einen Kolbenring 1 eine Verschleißschuttschicht 2 aufgebracht. Die Grenzen 3 in der Verschleißschuttschicht 2 markieren die unterschiedlichen Schichtbereiche 4 und 5. Der Schichtbereich 4 beinhaltet vornehmlich chromkarbidreiche Phasen 6 und Molybdänphasen 7 die Matrix 8 besteht hauptsächlich aus Nickel und Chrom. Der Schichtbereich 5 besitzt in diesem Ausführungsbeispiel ebenfalls eine Nickel-Chrom-Matrix, in die hauptsächlich Wolfram-Karbide 9 und Chrom-Karbide 10 eingelagert sind.

#### Patentansprüche

1. Verschleißschuttschicht für Kolbenringe in Brennkraftmaschinen, im wesentlichen bestehend aus Chrom-Karbid, Wolfram-Karbid, Chrom und Nickel, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verschleißschuttschicht aus einem Pulvergemisch gebildet ist, in dem das erste Pulver als agglomeriertes und gesintertes Pulver mindestens aus den Legierungskomponenten Chrom-Karbid, Chrom und Nickel besteht, das keine nachträgliche versprödende Wärmebehandlung wie z. B. eine Plasmaverdichtung erfahren hat, wobei die Karbide im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der im wesentlichen nicht größer als 3 µm ist und einem zweiten Pulver, das ebenfalls als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und Wolfram-Karbid enthält und mittels thermischem Spritzens auf mindestens eine Umfangsfläche der Kolbenringe aufgetragen ist, so dass in der Verschleißschuttschicht zwei unterscheidbare Schichtbereiche erzeugt werden, wobei sich ein erster vornehmlich chromkarbidreicher und ein zweiter hauptsächlich wolframkarbidreicher Bereich ausbildet.

2. Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Pulver zusätzlich Chrom, Kohlenstoff und Nickel enthält, so dass beim Spritzen wolframkarbidreiche Bereiche entstehen, in denen vornehmlich Wolfram-Karbide, Chrom-Karbide und Nickel vorliegen.

3. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierungsbestandteile in den wolframkarbidreichen Bereichen mit Anteilen an Kohlenstoff zwischen 8 und 11%, an Nickel zwischen 6 und 8%, an Chrom zwischen 18 und 24% und der Rest an Wolfram vorhanden sind.

4. Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, dass das zweite Pulver zusätzlich Nickel enthält, so dass beim Spritzen wolframkarbidreiche Bereiche entstehen, in denen vornehmlich Wolfram-Karbide und Nickel vorliegen.

5. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierungsbestandteile mit Anteilen an Kohlenstoff zwischen 4 und 6%, an Nickel zwischen 11 und 18% und der Rest an Wolfram vorhanden sind.

6. Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Pulver zusätzlich Cobalt und Chrom enthält, so dass beim Spritzen wolframkarbidreiche Bereiche entstehen, in denen vornehmlich Wolfram-Karbide in einer Cobalt-Chrom-Legierung vorliegen.

7. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierungsbestandteile mit Anteilen an Cobalt zwischen 6 und 18%, an Chrom zwischen 0,01 und 9% und der Rest an Wolfram vorhanden sind.

8. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die chromkarbidreichen Bereiche zusätzlich Molybdän enthalten.

9. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die chromkarbidreichen Bereiche zwischen 7 und 10% Kohlenstoff, 10–20% Nickel, 1–10% Molybdän und Rest Chrom enthalten.

10. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der wolframkarbidreichen Bereiche im Gemisch zwischen 1 und 95 Vol.-% beträgt.

11. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchmesser der molybdänreichen Phasen in den chromkarbidreichen Bereichen im wesentlichen nicht größer als 5 µm sind.

12. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolfram-Karbide im Mittel nicht größer als 1,5 µm sind.

13. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolfram-Karbide als WC-Karbide und als Modifikationen des Wolfram-Karbids vorliegen.

14. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Chrom-Karbide einen mittleren Durchmesser von 8 µm nicht wesentlich überschreiten.

15. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Chrom-Karbide als Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Karbide und als Modifikationen des Chrom-Karbids vorliegen.

16. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als thermisches Spritzverfahren das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF) eingesetzt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Fig.1

